

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10188681 A**(43) Date of publication of application: **21.07.98**

(51) Int. Cl.

H01B 5/14
B32B 7/02
B32B 15/08
H01B 1/16
H01B 13/00
H05K 9/00

(21) Application number: **09151063**(22) Date of filing: **09.06.97**

(30) Priority: **26.09.96 JP 08255044**
24.10.96 JP 08282671

(71) Applicant: **CATALYSTS & CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **TAWARASAKO YUUJI**
HIRAI TOSHIHARU
KUMAZAWA MITSUAKI
KOMATSU MICHIO

(54) TRANSPARENT-CONDUCTIVE-FILM FORMING
APPLICATION LIQUID, BASE MATERIAL WITH
TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM, ITS
MANUFACTURE, AND DISPLAY DEVICE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a transparent-conductive-film-forming application liquid capable of forming a transparent conductive film having a low surface resistance and excellent in antistatic, anti-reflection, and electromagnetic-shielding properties and reliability, a base material equipped with a transparent conductive film, and a display device having the base.

SOLUTION: This application liquid contains complex metallic particles with average particle diameters of 1 to 200nm and a polarized solvent, the complex metal particles comprising two or more kinds of metal alloys or obtained when a metal having a higher standard hydrogen electrode potential than the metals is deposited

on metal or alloy particles. A base with a transparent conductive film comprises a transparent conductive particle layer containing the complex metal particles and a transparent film on the transparent conductive particle layer, and a display device has a front plate comprising the base having the transparent conductive film, which is formed on the outer surface of the front plate.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-188681

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月21日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
H 0 1 B 5/14		H 0 1 B 5/14 A
B 3 2 B 7/02	1 0 4	B 3 2 B 7/02 1 0 4
15/08		15/08 E
H 0 1 B 1/16		H 0 1 B 1/16 Z
13/00	5 0 3	13/00 5 0 3 C
審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願平9-151063	(71) 出願人	000190024 触媒化成工業株式会社 神奈川県川崎市幸区堀川町580番地
(22) 出願日	平成9年(1997) 6月9日	(72) 発明者	俊 迫 祐 二 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触 媒化成工業株式会社若松工場内
(31) 優先権主張番号	特願平8-255044	(72) 発明者	平 井 俊 晴 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触 媒化成工業株式会社若松工場内
(32) 優先日	平8(1996) 9月26日	(72) 発明者	熊 沢 光 章 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触 媒化成工業株式会社若松工場内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 鈴木 俊一郎
(31) 優先権主張番号	特願平8-282671		
(32) 優先日	平8(1996) 10月24日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 透明導電性被膜形成用塗布液、透明導電性被膜付基材およびその製造方法、表示装置

(57) 【要約】

【課題】 低表面抵抗を有し、帯電防止性、反射防止性、電磁遮蔽性および信頼性に優れた透明導電性被膜を形成しうる透明導電性被膜形成用塗布液、透明導電性被膜付基材および該基材を備えた表示装置を提供すること。

【解決手段】 平均粒子径が1~200nmの複合金属微粒子と極性溶媒とを含む透明導電性被膜形成用塗布液。前記複合金属微粒子は、2種以上の金属の合金からなるか、または金属微粒子または合金微粒子の上に該金属より高い標準水素電極電位を有する金属が析出されたものである。この複合金属微粒子を含む透明導電性微粒子層と、該透明導電性微粒子層上の透明被膜とからなる透明導電性被膜付基材。該透明導電性被膜付基材で構成された前面板を備え、透明導電性被膜が該前面板の外表面に形成されていることを特徴とする表示装置。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径が1～200nmである複合金属微粒子と極性溶媒とを含むことを特徴とする透明導電性被膜形成用塗布液。

【請求項2】 前記複合金属微粒子が2種以上の金属の合金からなることを特徴とする請求項1に記載の透明導電性被膜形成用塗布液。

【請求項3】 前記複合金属微粒子が、金属微粒子または合金微粒子の上に、該金属より高い標準水素電極電位を有する金属が析出されたものであることを特徴とする請求項1に記載の透明導電性被膜形成用塗布液。

【請求項4】 有機系安定剤を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の透明導電性被膜形成用塗布液。

【請求項5】 前記複合金属微粒子以外の導電性微粒子を含有していることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の透明導電性被膜形成用塗布液。

【請求項6】 透明導電性被膜形成用塗布液がマトリックスを含有していることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の透明導電性被膜形成用塗布液。

【請求項7】 前記マトリックスがシリカからなることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の透明導電性被膜付基材。

【請求項8】 基材と、
基材上の平均粒子径1～200nmの複合金属微粒子を含む透明導電性微粒子層と、
該透明導電性微粒子層上に設けられ、該透明導電性微粒子層よりも屈折率が低い透明被膜と、
からなることを特徴とする透明導電性被膜付基材。

【請求項9】 前記複合金属微粒子が2種以上の金属の合金からなることを特徴とする請求項8に記載の透明導電性被膜付基材。

【請求項10】 前記複合金属微粒子が、
金属微粒子または合金微粒子の上に、該金属より高い標準水素電極電位を有する金属が析出されたものであることを特徴とする請求項8に記載の透明導電性被膜付基材。

【請求項11】 前記微粒子層が複合金属微粒子以外の導電性微粒子を含有していることを特徴とする請求項8～10のいずれかに記載の透明導電性被膜付基材。

【請求項12】 前記微粒子層がさらにマトリックスを含有していることを特徴とする請求項8～11のいずれかに記載の透明導電性被膜付基材。

【請求項13】 前記マトリックスがシリカからなることを特徴とする請求項12に記載の透明導電性被膜付基材。

【請求項14】 平均粒子径が1～200nmである複合金属微粒子と極性溶媒とからなる透明導電性被膜形成用塗布液を基材上に塗布し、乾燥して透明導電性微粒子層を形成し、次いで、該微粒子層上に透明被膜形成用塗布

液を塗布して前記透明導電性微粒子層上に該微粒子層よりも屈折率の低い透明被膜を形成することを特徴とする透明導電性被膜付基材の製造方法。

【請求項15】 前記透明導電性被膜形成用塗布液が有機系安定剤を含み、かつ前記透明被膜形成用塗布液が酸を含むことを特徴とする請求項14に記載の透明導電性被膜付基材の製造方法。

【請求項16】 透明導電性被膜形成用塗布液中に含まれる複合金属微粒子が、
金属微粒子または合金微粒子と極性溶媒とからなる分散液に、該微粒子を構成する金属よりも高い標準水素電極電位を有する金属の塩を添加して、金属微粒子または合金微粒子上に該微粒子を構成する金属よりも高い標準水素電極電位を有する金属を析出させて形成したものであることを特徴とする請求項14または15に記載の透明導電性被膜付基材の製造方法。

【請求項17】 金属微粒子または合金微粒子と極性溶媒とからなる透明導電性被膜形成用塗布液を基材上に塗布し、乾燥して透明導電性微粒子層を形成し、
次いで、該微粒子を構成する金属よりも高い標準水素電極電位を有する金属のイオンを含む透明被膜形成用塗布液を前記透明導電性微粒子層上に塗布して、該微粒子層上に該微粒子層よりも屈折率の低い透明被膜を形成するとともに、該微粒子層中に含まれる金属微粒子または合金微粒子上に該微粒子を構成する金属よりも高い標準水素電極電位を有する金属を析出させて、金属微粒子または合金微粒子を複合金属微粒子とすることを特徴とする透明導電性被膜付基材の製造方法。

【請求項18】 前記透明導電性被膜形成用塗布液が有機系安定剤を含み、かつ前記透明被膜形成用塗布液が酸を含むことを特徴とする請求項17に記載の透明導電性被膜付基材の製造方法。

【請求項19】 金属微粒子と極性溶媒と有機系安定剤とからなる透明導電性被膜形成用塗布液を基材上に塗布し、乾燥して透明導電性微粒子層を形成し、
次いで、酸を含む透明被膜形成用塗布液を透明導電性微粒子層上に塗布して該微粒子層上に該微粒子層よりも屈折率の低い透明被膜を形成し、有機系安定剤を分解した後、加熱することを特徴とする透明導電性被膜付基材の製造方法。

【請求項20】 前記透明導電性被膜形成用塗布液が、金属微粒子、合金微粒子および複合金属微粒子以外の導電性微粒子を含有していることを特徴とする請求項14～19のいずれかに記載の透明導電性被膜付基材の製造方法。

【請求項21】 前記透明導電性被膜形成用塗布液が、さらにマトリックス形成成分を含有していることを特徴とする請求項14～20のいずれかに記載の透明導電性被膜付基材の製造方法。

【請求項22】 前記マトリックス形成成分が加水分解

性有機ケイ素化合物を酸触媒の存在下で加水分解して得られたシリカ重縮合体であることを特徴とする請求項2 1に記載の透明導電性被膜付基材の製造方法。

【請求項23】 請求項8～13のいずれかに記載の透明導電性被膜付基材で構成された前面板を備え、透明導電性被膜が該前面板の外表面に形成されていることを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、透明導電性被膜付基材、
その製造方法および該基材を備えた表示装置に関し、さ
らに詳しくは、帯電防止性、電磁遮蔽性、反射防止性等
に優れた透明導電性被膜付基材、その製造方法および透
明導電性被膜付基材で構成された前面板を備えた表示装
置に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】従来より、陰極線管、蛍光表示
管、液晶表示板などの表示パネルのような透明基材の表
面の帯電防止および反射防止を目的として、これらの表
面に帯電防止機能および反射防止機能を有する透明被膜
を形成することが行われていた。

【0003】ところで、陰極線管などから放出される電
磁波が人体に及ぼす影響が、最近問題にされており、従
来の帯電防止、反射防止に加えてこれらの電磁波および
電磁波の放出に伴って形成される電磁場を遮蔽すること
が望まれている。

【0004】これらの電磁波などを遮蔽する方法の一つ
として、陰極線管などの表示パネルの表面に電磁波遮断
用の導電性被膜を形成する方法がある。しかし、従来の
帯電防止用導電性被膜であれば表面抵抗が少なくとも
 $10^7 \Omega/\square$ 程度の表面抵抗を有していれば十分であるの
に対し、電磁遮蔽用の導電性被膜では
 $10^2 \sim 10^4 \Omega/\square$ のような低い表面抵抗を有することが必要であった。

【0005】このように表面抵抗の低い導電性被膜を、
従来のSbドーパ酸化錫またはSnドーパ酸化インジウム
のような導電性酸化物を含む塗布液を用いて形成しよう
とすると、従来の帯電防止性被膜の場合よりも膜厚を厚
くする必要があった。しかしながら、導電性被膜の膜厚
は、 $10 \sim 200 \text{ nm}$ 程度にしないと反射防止効果は発現
しないため、従来のSbドーパ酸化錫またはSnドーパ酸
化インジウムのような導電性酸化物では、表面抵抗が低
く、電磁波遮断性に優れるとともに、反射防止にも優れ
た導電性被膜を得ることが困難であるという問題があっ
た。

【0006】また、低表面抵抗の導電性被膜を形成する
方法の一つとして、Agなどの金属微粒子を含む導電性
被膜形成用塗布液を用いて基材の表面に金属微粒子含有
被膜を形成する方法がある。この方法では、金属微粒子
含有被膜形成用塗布液として、コロイド状の金属微粒子
が極性溶媒に分散したものが用いられている。このよう

な塗布液では、コロイド状金属微粒子の分散性を向上さ
せるために、金属微粒子表面がポリビニルアルコール、
ポリビニルピロリドンまたはゼラチンなどの有機系安定
剤で表面処理されている。しかしながら、このような金
属微粒子含有被膜形成用塗布液を用いて形成された導電
性被膜は、被膜中で金属微粒子同士が安定剤を介して接
触するため、粒界抵抗が大きく、被膜の表面抵抗が低く
ならないことがあった。このため、製膜後、 400°C 程
度の高温で焼成して安定剤を分解除去する必要がある
が、安定剤の分解除去をするため高温で焼成すると、金
属微粒子同士の融着や凝集が起り、導電性被膜の透明
性やヘーズが低下するという問題があった。また、陰極
線管などの場合は、高温に晒すと劣化してしまうという
問題もあった。

【0007】さらに従来のAg等の金属微粒子を含む透
明導電性被膜では、金属が酸化されたり、イオン化によ
る粒子成長したり、また場合によっては腐食が発生する
ことがあり、塗膜の導電性や光透過率が低下し、表示装
置が信頼性を欠くという問題があった。

【0008】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術の問題
点を解決し、 $10^2 \sim 10^4 \Omega/\square$ 程度の低い表面抵抗を
有し、帯電防止性、反射防止性および電磁遮蔽性に優れ
るとともに、信頼性にも優れた透明導電性被膜を形成し
うる透明導電性被膜形成用塗布液、透明導電性被膜付基
材、その製造方法および該基材を備えた表示装置を提供
することを目的としている。

【0009】

【発明の概要】本発明に係る透明導電性被膜形成用塗布
液は、平均粒子径が $1 \sim 200 \text{ nm}$ である複合金属微粒子
と極性溶媒とを含むことを特徴としている。

【0010】前記複合金属微粒子は2種以上の金属の合
金からなることが好ましい。また、前記複合金属微粒子
が、金属微粒子または合金微粒子の上に、該金属より高
い標準水素電極電位を有する金属が析出されたものであ
ることが好ましい。

【0011】このような透明導電性被膜形成用塗布液
は、必要に応じて、有機系安定剤、前記複合金属微粒子
以外の導電性微粒子、およびマトリックスを含んでいて
もよい。

【0012】本発明に係る透明導電性被膜付基材は、基
材と、基材上の平均粒子径 $1 \sim 200 \text{ nm}$ の複合金属微粒子
を含む透明導電性微粒子層と、該透明導電性微粒子層上
に設けられ、該透明導電性微粒子層よりも屈折率が低い
透明被膜とからなることを特徴としている。

【0013】前記複合金属微粒子は、2種以上の金属の
合金、または、金属微粒子または合金微粒子の上に、該
金属より高い標準水素電極電位を有する金属が析出され
たものであることが好ましい。

【0014】本発明に係る第1の透明導電性被膜付基材

の製造方法は、平均粒子径が1～200nmである複合金属微粒子と極性溶媒とからなる透明導電性被膜形成用塗布液を基材上に塗布し、乾燥して透明導電性微粒子層を形成し、次いで、該微粒子層上に透明被膜形成用塗布液を塗布して前記透明導電性微粒子層上に該微粒子層よりも屈折率の低い透明被膜を形成することを特徴としている。

【0015】前記透明導電性被膜形成用塗布液が有機系安定剤を含む場合、前記透明被膜形成用塗布液は酸を含むことが好ましい。また、透明導電性被膜形成用塗布液中に含まれる複合金属微粒子が、金属微粒子または合金微粒子と極性溶媒とからなる分散液に、該微粒子を構成する金属よりも高い標準水素電極電位を有する金属の塩を添加して、金属微粒子または合金微粒子上に該微粒子を構成する金属よりも高い標準水素電極電位を有する金属を析出させて形成したものであってもよい。

【0016】本発明に係る第2の透明導電性被膜付基材の製造方法は、金属微粒子または合金微粒子と極性溶媒とからなる透明導電性被膜形成用塗布液を基材上に塗布し、乾燥して透明導電性微粒子層を形成し、次いで、該微粒子を構成する金属よりも高い標準水素電極電位を有する金属のイオンを含む透明被膜形成用塗布液を前記透明導電性微粒子層上に塗布して、該微粒子層上に該微粒子層よりも屈折率の低い透明被膜を形成するとともに、該微粒子層中に含まれる金属微粒子または合金微粒子上に該微粒子を構成する金属よりも高い標準水素電極電位を有する金属を析出させて、金属微粒子または合金微粒子を複合金属微粒子とすることを特徴としている。

【0017】前記透明導電性被膜形成用塗布液が有機系安定剤を含む場合、前記透明被膜形成用塗布液は酸を含むことが好ましい。本発明に係る第3の透明導電性被膜付基材の製造方法は、金属微粒子と極性溶媒と有機系安定剤とからなる透明導電性被膜形成用塗布液を基材上に塗布し、乾燥して透明導電性微粒子層を形成し、次いで、酸を含む透明被膜形成用塗布液を透明導電性微粒子層上に塗布して該微粒子層上に該微粒子層よりも屈折率の低い透明被膜を形成し、有機系安定剤を分解した後、加熱することを特徴としている。

【0018】本発明に係る表示装置は、上記のような透明導電性被膜付基材で構成された前面板を備えていることを特徴としている。

【0019】

【発明の具体的説明】以下、本発明について具体的に説明する。

透明導電性被膜形成用塗布液

まず、本発明に係る透明導電性被膜形成用塗布液について説明する。

【0020】本発明に係る透明導電性被膜形成用塗布液は、平均粒子径が1～200nmである複合金属微粒子と極性溶媒とを含むことを特徴としている。

【複合金属微粒子】本発明でいう「複合金属微粒子」とは、少なくとも2種以上の金属を含む微粒子をいう。

【0021】複合金属微粒子を構成する2種以上の金属は、固溶状態にある合金であっても、固溶状態に無い共晶体であってもよく、合金と共晶体が共存していてもよい。このような複合金属微粒子は、金属の酸化やイオン化が抑制されるため、複合金属微粒子の粒子成長等が抑制され、複合金属微粒子の耐腐食性が高く、導電性、光透過率の低下が小さいなど信頼性に優れている。

【0022】このような複合金属微粒子としては、Au, Ag, Pd, Pt, Rh, Ru, Cu, Fe, Ni, Co, Sn, Ti, In, Al, Ta, Sbなどの金属から選ばれる少なくとも2種以上の金属からなる複合金属微粒子が挙げられる。好ましい2種以上の金属の組合せとしては、Au-Cu, Ag-Pt, Ag-Pd, Au-Pd, Au-Rh, Pt-Pd, Pt-Rh, Fe-Ni, Ni-Pd, Fe-Co, Cu-Co, Ru-Ag, Au-Cu-Ag, Ag-Cu-Pt, Ag-Cu-Pd, Ag-Au-Pd, Au-Rh-Pd, Ag-Pt-Pd, Ag-Pt-Rh, Fe-Ni-Pd, Fe-Co-Pd, Cu-Co-Pdなどが挙げられる。

【0023】本発明では、複合金属微粒子として、2種以上の金属の合金微粒子、または金属微粒子または合金微粒子の上に、該金属よりも高い標準水素電極電位を有する金属が析出されたものが好ましい。

【0024】このような複合金属微粒子は、以下のような公知の方法によって得ることができる。

(i) アルコール・水混合溶媒中で、2種以上の金属塩を同時にあるいは別々に還元する方法。このとき、必要に応じて還元剤を添加してもよい。還元剤としては、硫酸第1鉄、クエン酸3ナトリウム、酒石酸、水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸ナトリウムなどが挙げられる。また、圧力容器中で約100℃以上の温度で加熱処理してもよい。

(ii) 金属微粒子または合金微粒子の分散液に、金属微粒子または合金微粒子よりも標準水素電極電位が高い金属の微粒子またはイオンを存在させて、金属微粒子または／および合金微粒子上に標準水素電極電位が高い金属を析出させる方法。このとき、得られた複合金属微粒子上に、さらに標準水素電極電位が高い金属を析出させてもよい。

【0025】上記複合金属微粒子を構成する金属の標準水素電極電位の差（3種以上の金属の場合は最大と最小の差）は、0.05eV以上、好ましくは0.1eV以上であることが望ましい。このとき、標準水素電極電位の最も高い金属は、複合金属微粒子中に0.05～0.95の重量比（標準水素電極電位の高い金属／複合金属）で存在することが望ましい。この重量比が0.05未満または0.95を超えて高い場合は複合金属の酸化およびイオン化抑制効果が小さく、信頼性が向上しないことがある。

【0026】また、このような標準水素電極電位の最も

高い金属は、複合金属微粒子表面層に多く存在していることが好ましい。このように、標準水素電極電位の最も高い金属が複合金属微粒子の表面層に多く存在すると、複合金属微粒子の酸化およびイオン化が抑えられ、イオンマイグレーション等による粒子成長の抑制が可能となる。さらに、このような複合金属微粒子は、耐腐食性が高いので、導電性、光透過率の低下が抑制することができる。

【0027】このような複合金属微粒子の平均粒径は、1～200nm、好ましくは2～70nmの範囲にあることが望ましい。複合金属微粒子の平均粒径が200nmを越え、金属による光の吸収が大きくなり、粒子層の光透過率が低下するとともにヘーズが大きくなる。このため被膜付基材を、たとえば陰極線管の前面板として用いると、表示画像の解像度が低下することがある。また、複合金属微粒子の平均粒径が1nm未満の場合には粒子層の表面抵抗が急激に大きくなるため、本発明の目的を達成しうる程度の低抵抗値を有する被膜を得ることができないこともある。

〔極性溶媒〕本発明で用いられる極性溶媒としては、水；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコール、ヘキシレングリコールなどのアルコール類；酢酸メチルエステル、酢酸エチルエステルなどのエステル類；ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン、アセト酢酸エステルなどのケトン類などが挙げられる。これらは単独で使用してもよく、また2種以上混合して使用してもよい。

【0028】このような透明導電性被膜形成用塗布液には、上記複合金属微粒子以外の導電性微粒子が含まれていてもよい。複合金属微粒子以外の導電性微粒子としては、公知の透明導電性無機酸化物微粒子あるいは微粒子カーボンなどを用いることができる。

【0029】透明導電性無機酸化物微粒子としては、たとえば酸化錫、Sb、FまたはPがドーピングされた酸化錫、酸化インジウム、SnまたはFがドーピングされた酸化インジウム、酸化アンチモン、低次酸化チタンなどが挙げられる。

【0030】これらの導電性微粒子の平均粒径は、1～200nm、好ましくは2～150nmの範囲にあることが好ましい。このような導電性微粒子は、前記複合金属微粒子1重量部当たり、4重量部以下の量で含まれていればよい。導電性微粒子が4重量部を超える場合は、導電性が低下し電磁波遮蔽効果が低下することがあるので好ましくない。

【0031】このような導電性微粒子を含有すると、複合金属微粒子のみで透明導電性微粒子層を形成した場合と比較して、より透明性に優れた透明導電性微粒子層を形成することができる。また導電性微粒子を含有することによって、安価に透明導電性被膜付基材を製造することができる。

【0032】本発明に係る透明導電性被膜形成用塗布液には、被膜形成後の導電性微粒子のバインダーとして作用するマトリックス成分が含まれていてもよい。このようなマトリックス成分としては、シリカからなるものが好ましく、具体的には、アルコキシシランなどの有機ケイ素化合物の加水分解重縮合物またはアルカリ金属ケイ酸塩水溶液を脱アルカリして得られるケイ酸重縮合物、あるいは塗料用樹脂などが挙げられる。このマトリックスは、前記複合金属微粒子1重量部当たり、0.01～0.5重量部、好ましくは0.03～0.3重量部の量で含まれていればよい。

【0033】また、本発明複合金属微粒子の分散性を向上させるため、透明導電性被膜形成用塗布液中に有機系安定剤が含まれていてもよい。このような有機系安定剤として具体的には、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、クエン酸などの多価カルボン酸およびその塩、複素環化合物あるいはこれらの混合物などが挙げられる。

【0034】このような有機系安定剤は、複合金属微粒子1重量部に対し、0.005～0.5重量部、好ましくは0.01～0.2重量部含まれていればよい。有機系安定剤の量が0.005重量部未満の場合は十分な分散性が得られず、0.5重量部を超えて高い場合は導電性が阻害されることがある。

【0035】透明導電性被膜付基材

次に、本発明に係る透明導電性被膜付基材について具体的に説明する。本発明に係る透明導電性被膜付基材では、平均粒子径が1～200nm、好ましくは2～70nmの複合金属微粒子からなる透明導電性微粒子層が、ガラス、プラスチック、セラミックなどからなるフィルム、シートあるいはその他の成形体などの基材上に形成されている。

【0036】複合金属微粒子としては、前記と同様のものが挙げられる。

〔透明導電性微粒子層〕透明導電性微粒子層の膜厚は、約5～200nm、好ましくは10～150nmの範囲にあることが好ましく、この範囲の膜厚であれば電磁遮蔽効果に優れた透明導電性被膜付基材を得ることができる。

【0037】このような透明導電性微粒子層には、必要に応じて、上記複合金属微粒子以外の導電性微粒子、マトリックス成分、有機系安定剤を含んでいてもよく、具体的には、前記と同様のものが挙げられる。

〔透明被膜〕本発明に係る透明導電性被膜付基材では、前記透明導電性微粒子層の上に、前記透明導電性微粒子層よりも屈折率の低い透明被膜が形成されている。

【0038】形成される透明被膜の膜厚は、50～300nm、好ましくは80～200nmの範囲にあることが好ましい。このような透明被膜は、たとえば、シリカ、チタニア、ジルコニアなどの無機酸化物、およびこれらの複合酸化物などから形成される。本発明では、透明被膜として、特に加水分解性有機ケイ素化合物の加水分解重縮合物、またはアルカリ金属ケイ酸塩水溶液を脱アルカリして得られるケイ酸重縮合物からなるシリカ系被膜が好ましい。このような透明被膜が形成された透明導電性被膜付基材は、反射防止性能に優れている。

【0039】また、上記透明被膜中には、必要に応じて、フッ化マグネシウムなどの低屈折率材料で構成された微粒子、染料、顔料などの添加剤が含まれていてもよい。

透明導電性被膜付基材の製造方法

次に、本発明に係る透明導電性被膜付基材の製造方法について具体的に説明する。

【0040】第1の透明導電性被膜付基材の製造方法
本発明に係る第1の透明導電性被膜付基材の製造方法は、平均粒子径が1～200nmである複合金属微粒子と極性溶媒とを含む透明導電性被膜形成用塗布液を基材上に塗布・乾燥して透明導電性微粒子層を形成し、次いで該微粒子層上に透明被膜形成用塗布液を塗布して前記透明導電性微粒子層上に該微粒子層よりも屈折率の低い透明被膜を形成することを特徴としている。

〔透明導電性被膜形成用塗布液〕本発明に係る第1の製造方法で用いられる透明導電性被膜形成用塗布液は、複合金属微粒子と、極性溶媒とを含有する。

【0041】透明導電性被膜形成用塗布液中の複合金属微粒子としては、前述と同様のものが挙げられる。このような複合金属微粒子は、透明導電性被膜形成用塗布液の調製時に、金属微粒子または合金微粒子と極性溶媒とからなる分散液に、該微粒子（金属または合金）を構成する金属よりも標準水素電極電位の高い金属の塩を添加して、金属微粒子または合金微粒子上に該微粒子を構成する金属よりも高い標準水素電極電位を有する金属を析出させて形成してもよい。このとき使用される金属微粒子としては、Au、Ag、Pd、Pt、Rh、Cu、Fe、Ni、Co、Sn、Ti、In、Al、Ta、Sb、Ruなどの金属から選ばれる1種の金属微粒子が挙げられる。また合金微粒子としては、これらの金属の二種以上を組合せたものが挙げられる。このような金属微粒子または合金微粒子の粒径は、1～200nm、好ましくは2～70nmであることが望ましい。さらに複合金属微粒子は、形成した複合金属微粒子分散液に、複合金属微粒子を構成する金属よりも標準水素電極電位の高い金属の塩を添加して、複合金属微粒子上に該微粒子を構成する金属よりも高い標準水素電極

電位を有する金属を析出させたものであってもよい。

【0042】透明導電性被膜形成用塗布液中に含まれる極性溶媒としては、前記と同様のものが挙げられる。析出される金属と、金属微粒子または合金微粒子を構成する金属との標準水素電極電位の差は、0.05eV以上、好ましくは0.1eV以上であることが望ましい。析出される金属は、通常、硫酸塩、硝酸塩、塩酸塩、有機酸塩などの状態で添加される。このとき、金属のイオンは、分散液中に金属換算で、金属微粒子または合金微粒子1重量部に対し0.05～1.9重量部、好ましくは0.1～0.9重量部の量で添加されていることが望ましい。

【0043】本発明では、使用される透明導電性被膜形成用塗布液中に、複合金属微粒子が、0.05～5重量%、好ましくは0.1～2重量%の量で含まれていることが望ましい。

【0044】また、このような透明導電性被膜形成用塗布液には、複合金属微粒子以外の導電性微粒子が添加されていてもよい。このような導電性微粒子としては前述のものと同様のものが挙げられる。このような導電性微粒子は、前記複合金属微粒子1重量部当たり、4重量部以下の量で含まれていなければならない。

【0045】さらに透明導電性被膜形成用塗布液には、可視光の広い波長領域において可視光の透過率が一定になるように、染料、顔料などが添加されていてもよい。本発明で用いられる透明導電性被膜形成用塗布液中の固形分濃度（複合金属微粒子と必要に応じて添加される複合金属微粒子以外の導電性微粒子、染料、顔料などの添加剤の総量）は、液の流動性、塗布液中の複合金属微粒子などの粒状成分の分散性などの点から、15重量%以下、好ましくは0.15～5重量%であることが好ましい。

【0046】上記透明導電性被膜形成用塗布液には、被膜形成後のバインダーとして作用するマトリックス成分を含んでいてもよい。マトリックス成分としては、公知のものを用いることができるが、本発明ではシリカ系マトリックス成分が好ましい。

【0047】シリカ系マトリックス成分として、具体的には、アルコキシシランなどの有機ケイ素化合物の加水分解重縮合物あるいはアルカリ金属ケイ酸塩水溶液を脱アルカリして得られるケイ酸縮重合物、あるいは塗料用樹脂などが挙げられる。

【0048】このようなマトリックス成分は、透明導電性被膜形成用塗布液中に、0.1～2重量%、好ましくは0.01～1重量%の量で含まれていることが望ましい。また、上記透明導電性被膜形成用塗布液には、複合金属微粒子の分散性を向上させるため、前記のような有機系安定剤が含まれていてもよい。

【0049】このような有機系安定剤の添加量は、有機系安定剤の種類、複合金属微粒子の粒子径等によっても

異なるが、複合金属微粒子1重量部に対し、0.005～0.5重量部、好ましくは0.01～0.2重量部含まれていればよい。有機系安定剤の量が0.005重量部未満の場合は十分な分散性が得られず、0.5重量部を超えて高い場合は導電性が阻害されることがある。

【0050】さらに本発明で用いられる透明導電性被膜形成用塗布液は、液中に存在するアルカリ金属イオン、アンモニウムイオンおよび多価金属イオンならびに鉍酸などの無機陰イオン、酢酸、蟻酸などの有機陰イオンで、粒子から遊離したイオン濃度の合計量が、塗布液中の固形分100g当たり10ミリモル以下の量であることが望ましい。特に鉍酸などの無機陰イオンは、複合金属微粒子の安定性、分散性を阻害するので、塗布液中に含まれる量は低いほど好ましい。イオン濃度が低くなると、透明導電性被膜形成用塗布液中に含まれている粒状成分、特に導電性微粒子の分散状態が良好となり、凝集粒子をほとんど含んでいない塗布液が得られる。この塗布液中での粒状成分の単分散状態は、透明導電性微粒子層の形成過程でも維持される。このため、イオン濃度の低い透明導電性被膜形成用塗布液から透明導電性微粒子層を形成すると、微粒子層中に凝集粒子は観察されない。

【0051】また上記のようなイオン濃度の低い塗布液から形成された透明導電性微粒子層では複合金属微粒子などの導電性微粒子を良好に分散させ配列させることができるので、透明導電性微粒子層中で導電性微粒子が凝集している場合に比較して、より少ない導電性微粒子で同等の導電性を有する透明導電性微粒子層を提供することが可能である。さらに粒状成分同士の凝集に起因すると思われる点欠陥および厚さむらのない透明導電性微粒子層を基材上に形成することが可能である。

【0052】上記のようなイオン濃度の低い塗布液を得るための脱イオン処理の方法は、最終的に塗布液中に含まれているイオン濃度が上記のような範囲になるような方法であれば特に制限されないが、好ましい脱イオン処理の方法としては、塗布液の原料として用いられる粒状成分の分散液、または前記分散液から調製された塗布液を陽イオン交換樹脂および／または陰イオン交換樹脂と接触させる方法、あるいはこれらの液を限外濾過膜を用いて洗浄処理する方法などが挙げられる。

〔透明導電性微粒子層の形成〕次に、本発明に係る第1の製造方法では、上記透明導電性被膜形成用塗布液を基材上に塗布し、乾燥して、透明導電性微粒子層を基材上に形成する。

【0053】透明導電性微粒子層を形成する方法としては、たとえば、透明導電性被膜形成用塗布液をディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーター法、フレキシ印刷法などの方法で、基材上に塗布したのち、常温～約90℃の範囲の温度で乾燥する。

【0054】透明導電性被膜形成用塗布液中に上記のよ

うなマトリックス形成成分が含まれている場合には、マトリックス形成成分の硬化処理を行ってもよい。硬化処理としては、以下のような方法が挙げられる。

【0055】○加熱硬化

乾燥後の塗膜を加熱して、マトリックス成分を硬化させる。このときの加熱処理温度は、100℃以上、好ましくは150～300℃であることが望ましい。100℃未満ではマトリックス形成成分が充分硬化しないことがある。また加熱処理温度の上限は基材の種類によって異なるが、基材の転移点以下であればよい。

【0056】①電磁波硬化

塗布工程または乾燥工程の後に、あるいは乾燥工程中に、塗膜に可視光線よりも波長の短い電磁波を照射して、マトリックス成分を硬化させる。このようなマトリックス形成成分の硬化を促進するために照射する電磁波としては、マトリックス形成成分の種類に応じて紫外線、電子線、X線、γ線などが用いられる。例えば紫外線硬化性マトリックス形成成分の硬化を促進するためには、例えば、発光強度が約250nmおよび360nmにおいて極大となり、光強度が10mW/m²以上である高圧水銀ランプを紫外線源として用い、100mJ/cm²以上のエネルギー量の紫外線が照射される。

【0057】②ガス硬化

塗布工程または乾燥工程の後に、あるいは乾燥工程中に、塗膜をマトリックス形成成分の硬化反応を促進するガス雰囲気中に晒すことによって、マトリックス形成成分を硬化させる。マトリックス形成成分のなかには、アンモニアなどの活性ガスで硬化が促進されるマトリックス形成成分があり、このようなマトリックス形成成分を含む透明導電性微粒子層を、ガス濃度が100～100000ppm、好ましくは1000～10000ppmであるような硬化促進性ガス雰囲気下で1～60分処理することによってマトリックス形成成分の硬化を大幅に促進することができる。

【0058】上記のような方法によって形成された透明導電性微粒子層の膜厚は、約50～200nmの範囲が好ましく、この範囲の膜厚であれば電磁遮蔽効果に優れた透明導電性被膜付基材を得ることができる。

〔透明被膜の形成〕本発明では、上記のようにして形成された透明導電性微粒子層の上に、該微粒子層よりも屈折率の低い透明被膜を形成する。

【0059】透明被膜の膜厚は、50～300nm、好ましくは80～200nmの範囲であることが好ましく、このような範囲の膜厚であると優れた反射防止性を発揮する。透明被膜の形成方法としては、特に制限はなく、この透明被膜の材質に応じて、真空蒸発法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの乾式薄膜形成方法、あるいは上述したようなディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーター法、フレキシ印刷法などの湿式薄膜形成方法を採用することができる。

13

【0060】上記透明被膜を湿式薄膜形成方法で形成する場合、従来公知の透明被膜形成用塗布液を用いることができる。このような透明被膜形成用塗布液としては、具体的に、シリカ、チタニア、ジルコニアなどの無機酸化物、またはこれらの複合酸化物を透明被膜形成成分として含む塗布液が用いられる。

【0061】本発明では、透明被膜形成用塗布液として加水分解性有機ケイ素化合物の加水分解重縮合物、またはアルカリ金属ケイ酸塩水溶液を脱アルカリして得られるケイ酸液を含むシリカ系透明被膜形成用塗布液が好ましく、特に下記一般式〔1〕で表されるアルコキシシランの加水分解重縮合物を含有していることが好ましい。このような塗布液から形成されるシリカ系被膜は、複合金属微粒子含有の導電性微粒子層よりも屈折率が小さく、得られる透明被膜付基材は反射防止性に優れている。

【0062】 $R_3Si(OR')_n$ 〔1〕

(式中、Rはビニル基、アリール基、アクリル基、炭素数1～8のアルキル基、水素原子またはハロゲン原子であり、R'はビニル基、アリール基、アクリル基、炭素数1～8のアルキル基、 $-C_2H_4OC_nH_{2n+1}$ (n=1～4) または水素原子であり、aは1～3の整数である。)

このようなアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラオクチルシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

【0063】上記のアルコキシシランの1種または2種以上を、たとえば水-アルコール混合溶媒中で酸触媒の存在下、加水分解すると、アルコキシシランの加水分解重縮合物を含む透明被膜形成用塗布液が得られる。このような塗布液中に含まれる被膜形成成分の濃度は、酸化物換算で0.5～2.0重量%であることが好ましい。本発明で使用される透明被膜形成用塗布液は、前記透明導電性被膜形成用塗布液の場合と同様に、脱イオン処理を行い、透明導電性塗布液のイオン濃度を前記透明導電性被膜形成用塗布液中の濃度と同じレベルまで低減させてもよい。

【0064】さらにまた、本発明で使用される透明被膜形成用塗布液には、フッ化マグネシウムなどの低屈折率材料で構成された微粒子、透明被膜の透明度および反射防止性能を阻害しない程度に少量の導電性微粒子および/または染料または顔料などの添加剤が含まれていてもよい。

【0065】本発明では、このような透明被膜形成用塗布液を塗布して形成した被膜を、乾燥時、または乾燥後

14

に、150℃以上で加熱するか、未硬化の被膜に可視光線よりも波長の短い紫外線、電子線、X線、γ線などの電磁波を照射するか、あるいはアンモニアなどの活性ガス雰囲気中に晒してもよい。このようにすると、被膜形成成分の硬化が促進され、得られる透明被膜の硬度が高くなる。

【0066】さらに、透明被膜形成用塗布液を塗布して被膜を形成する際に、透明導電性微粒子層を約40～90℃に保持しながら透明被膜形成用塗布液を塗布して、前記のような処理を行うと、透明被膜の表面にリング状の凹凸が形成し、ガラスの少ないアンチグレアの透明被膜付基材が得られる。

【0067】第2の透明導電性被膜付基材の製造方法
本発明に係る第2の透明導電性被膜付基材の製造方法は、平均粒子径が1～200nmの金属微粒子または合金微粒子と、極性溶媒とからなる透明導電性被膜形成用塗布液を基材上に塗布し、乾燥して透明導電性微粒子層を形成し、次いで、該微粒子を構成する金属よりも高い標準水素電極電位を有する金属のイオンを含む透明被膜形成用塗布液を前記透明導電性微粒子層上に塗布して、該微粒子層上に該微粒子層よりも屈折率の低い透明被膜を形成するとともに、該微粒子層中に含まれる金属微粒子または合金微粒子の上に、該微粒子を構成する金属よりも高い標準水素電極電位を有する金属を析出させて、金属微粒子または合金微粒子を複合金属微粒子とすることを特徴としている。

〔透明導電性微粒子層の形成〕本発明に係る第2の製造方法では、まず、透明導電性被膜形成用塗布液を基材上に塗布・乾燥して透明導電性微粒子層を形成する。

【0068】本発明に係る第2の製造方法で用いられる透明導電性被膜形成用塗布液は、金属微粒子または合金微粒子と極性溶媒とを含有している。金属微粒子および合金微粒子としては、前記と同様のものが挙げられる。本発明では、これらの金属微粒子と合金微粒子とを混合して使用してもよい。

【0069】このような金属微粒子または合金微粒子は、透明導電性被膜形成用塗布液中に、0.05～0.5重量%、好ましくは0.1～2重量%の量で含まれていることが望ましい。

【0070】また、このような透明導電性被膜形成用塗布液には、必要に応じて金属微粒子または合金微粒子以外の前記した導電性微粒子、染料、顔料などの添加剤が添加されていてもよい。

【0071】本発明で用いられる透明導電性被膜形成用塗布液中の固形分濃度は、前記と同様に、15重量%以下であることが好ましい。さらに上記透明導電性被膜形成用塗布液には、被膜形成後のバインダーとして作用するマトリックス成分を含んでいてもよく、マトリックス成分としては前記したものをを用いることができる。

【0072】さらにまた、この透明導電性被膜形成用塗

布液には、有機系安定剤が含まれていてもよく、有機系安定剤の種類および量は、前記と同様である。本発明では、このような透明導電性被膜形成用塗布液を基板上に塗布・乾燥して、透明導電性微粒子を基材表面上に形成する。形成方法は前記と同様である。

〔透明被膜の形成〕次に、本発明に係る第2の製造方法では、上記のようにして形成された透明導電性微粒子層の上に、透明導電性微粒子を構成する金属よりも高い標準水素電極電位を有する金属イオンを含む透明被膜形成用塗布液を塗布して透明導電性微粒子層上に該微粒子層よりも屈折率の低い透明被膜を形成するとともに、金属微粒子または合金微粒子上に、該微粒子を構成する金属よりも高い標準水素電極電位を有する金属を析出させて、金属微粒子または合金微粒子を複合金属微粒子としている。

【0073】本発明で使用される透明被膜形成用塗布液には、前述の透明被膜形成成分と、微粒子を形成する金属微粒子または合金微粒子構成成分よりも標準水素電極電位の高い金属イオンが含まれている。この標準水素電極電位の高い金属イオンは、形成された透明導電性微粒子層中の金属微粒子または合金微粒子1重量部に対し0.05～1.9重量部、好ましくは0.1～9重量部の量で塗布液中に添加されていることが望ましい。この標準水素電極電位の高い金属イオンは、透明導電性微粒子中の金属微粒子または合金微粒子上に析出して、複合金属微粒子を形成する。

【0074】また、透明導電性微粒子層中に、有機系安定剤が含まれている場合には、有機系安定剤を分解・除去するために、透明被膜形成用塗布液中に酸が含まれていてもよい。酸としては前記と同様のものが挙げられる。

【0075】さらに、本発明で使用される透明被膜形成用塗布液には、フッ化マグネシウムなどの低屈折率材料で構成された微粒子、透明被膜の透明度および反射防止性能を阻害しない程度に少量の導電性微粒子および／または染料または顔料などの添加剤が含まれていてもよい。

【0076】本発明では、このような透明被膜形成用塗布液を塗布して形成した透明被膜を、乾燥する時または乾燥した後で、150℃以上に加熱するか、未硬化の被膜に可視光線よりも波長の短い電磁波、たとえば紫外線、電子線、X線、γ線などを照射するか、あるいは被膜形成成分の硬化を促進するアンモニアなどの活性ガス雰囲気中に晒してもよい。このようにすると、被膜形成成分の硬化が促進され、得られる透明被膜の硬度が高くなる。

【0077】また透明被膜形成用塗布液を塗布して被膜を形成する際に、透明導電性微粒子層を約40～90℃に保持しながら透明被膜形成用塗布液を塗布して、前記のような処理を行うと、透明被膜の表面にリング状の凹

凸を形成して、ガラスの少ないアンチグレアの透明被膜付基材が得られる。

【0078】第3の透明導電性被膜付基材の製造方法本発明に係る第3の透明導電性被膜付基材の製造方法は、金属微粒子と極性溶媒と有機系安定剤とからなる透明導電性被膜形成用塗布液を、基材上に塗布し、乾燥して透明導電性微粒子層を形成し、次いで、酸を含む透明被膜形成用塗布液を透明導電性微粒子層上に塗布して該微粒子層上に該微粒子層よりも屈折率の低い透明被膜を形成し、有機系安定剤を分解したのち、加熱することを特徴としている。

【0079】金属微粒子、極性溶媒、有機系安定剤として前記と同様のものが挙げられる。また、本発明で 사용되는透明導電性被膜形成用塗布液には、必要に応じて、金属微粒子以外の導電性微粒子、染料、顔料などの添加剤、およびマトリックス成分が添加されていてもよく、これらは、前記と同様のものが挙げられる。

【0080】本発明では、このような透明導電性被膜形成用塗布液を基板上に塗布・乾燥して、透明導電性微粒子層を基材表面に形成する。形成方法は前記と同様である。このようにして形成された透明導電性微粒子層の上に、前記した酸を含む透明被膜形成用塗布液を塗布して、透明導電性微粒子層上に該微粒子層よりも屈折率の低い透明被膜を形成し、有機系安定剤を分解している。

【0081】また、本発明で使用される透明被膜形成用塗布液には、フッ化マグネシウムなどの低屈折率材料で構成された微粒子、透明被膜の透明度および反射防止性能を阻害しない程度に少量の導電性微粒子および／または染料または顔料などの添加剤が含まれていてもよい。

【0082】本発明では、このような透明被膜形成用塗布液を塗布して形成した透明被膜を、乾燥する時または乾燥した後で、150℃以上に加熱するか、未硬化の被膜に可視光線よりも波長の短い電磁波、たとえば紫外線、電子線、X線、γ線などを照射するか、あるいは被膜形成成分の硬化を促進するアンモニアなどの活性ガス雰囲気中に晒してもよい。このようにすると、被膜形成成分の硬化が促進され、得られる透明被膜の硬度が高くなる。

【0083】また透明被膜形成用塗布液を塗布して被膜を形成する際に、透明導電性微粒子層を約40～90℃に保持しながら透明被膜形成用塗布液を塗布して、前記のような処理を行うと、透明被膜の表面にリング状の凹凸を形成して、ガラスの少ないアンチグレアの透明被膜付基材が得られる。

【0084】表示装置本発明に係る透明導電性被膜付基材は、電磁遮蔽に必要な $10^2 \sim 10^4 \Omega/\square$ の範囲の表面抵抗を有し、かつ可視光領域および近赤外領域で充分な反射防止性能を有する透明導電性被膜付基材は、表示装置の前面板として好適に用いられる。

【0085】本発明に係る表示装置は、ブラウン管（CRT）、蛍光表示管（FIP）、プラズマディスプレイ（PDP）、液晶用ディスプレイ（LCD）などのような電氣的に画像を表示する装置であり、上記のような透明導電性被膜付基材で構成された前面板を備えている。

【0086】従来の前面板を備えた表示装置を作動させると、前面板に画像が表示されると同時に電磁波が前面板から放出され、この電磁波が観察者の人体に影響を及ぼすが、本発明に係る表示装置では、前面板が $10^2 \sim 10^4 \Omega/\square$ の表面抵抗を有する透明導電性被膜付基材で構成されているので、このような電磁波、およびこの電磁波の放出に伴って生じる電磁場を電磁場を効果的に遮蔽することができる。

【0087】また、表示装置の前面板で反射光が生じると、この反射光によって表示画像が見にくくなるが、本発明に係る表示装置では、前面板が可視光領域および近赤外領域で充分な反射防止性能を有する透明導電性被膜付基材で構成されているので、このような反射光を効果的に防止することができる。

【0088】さらに、ブラウン管の前面板が、本発明に係る透明導電性被膜付基材で構成され、この透明導電性被膜のうち、透明導電性微粒子層、その上に形成された透明被膜の少なくとも一方に少量の染料または顔料が含まれている場合には、これらの染料または顔料がそれぞれ固有な波長の光を吸収し、これによりブラウン管から放映される表示画像のコントラストを向上させることができる。

【0089】

【発明の効果】本発明によれば、導電性、電磁遮蔽性に優れるとともに、光透過率の制御が可能であり、信頼性が高い透明導電性被膜を形成しうる透明導電性被膜形成用塗布液を得ることができる。

【0090】また、本発明によれば、導電性、電磁遮蔽性に優れるとともに、光透過率の制御が可能であり、信頼性が高い透明導電性被膜が形成された透明導電性被膜付基材を得ることができる。

【0091】このような透明導電性被膜付基材を表示装置の前面板として用いれば、電磁遮蔽性に優れるとともに反射防止性にも優れた表示装置を得ることができる。本発明に係る透明導電性被膜付基材の製造方法によれば、導電性物質として複合金属微粒子を含む透明導電性微粒子層が形成されているため、導電性、電磁遮蔽性に優れるとともに、光透過率等の低下が小さく、信頼性が高い透明導電性被膜付基材を提供することができる。

【0092】また、本発明に係る透明導電性被膜付基材の製造方法によれば、有機系安定剤を、透明被膜形成用塗布液に含まれている酸によって分解、除去しているため、従来のように有機系安定剤を除去するため被膜形成後の基材を 400°C 以上の高温で焼成する必要がない。

このため、高温焼成による複合金属微粒子の凝集、融着

を防止できるとともに、得られる被膜のヘーズの劣化を防止できる。

【0093】また、高温処理を必要としていないため、CRTのような表示装置の前面板に透明導電性被膜を形成することが可能である。

【0094】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0095】

【製造実施例】

a) 導電性微粒子分散液の調製

本実施例および比較例で用いた金属微粒子、合金微粒子、複合金属微粒子の分散液と金属微粒子、合金微粒子および複合金属微粒子以外の導電性微粒子の分散液の組成を表1に示す。

【0096】○合金微粒子(P-1, P-2, P-4, P-6, P-7)および金属微粒子(P-10)の分散液は、以下の方法で調製した。メタノール・水混合溶媒（メタノール40重量部／60重量部）に、あらかじめポリビニルアルコール（ただし合金微粒子(P-2)の場合は、ポリビニルピロリドン）を金属または複合金属1重量部当たり0.01重量部となるように加え、分散液中の金属微粒子または複合微粒子の濃度が金属換算で2重量％であり、複合金属微粒子の場合は金属種が表1の重量比となるように、塩化金酸、硝酸パラジウム、硝酸銅、硝酸ロジウム、および塩化白金酸から選択して添加し、次いで還流器付フラスコで 90°C 、窒素雰囲気下5時間加熱して、金属微粒子または複合金属微粒子の分散液を得た。

【0097】5時間加熱した後、還流を止め、加熱しながらメタノールを除去し、水を加えて表1に示す濃度の分散液を調製した。

①合金微粒子(P-3)の分散液は、以下の方法で調製した。

【0098】純水100gに、あらかじめクエン酸3ナトリウムを複合金属1重量部当たり0.01重量部となるように加え、これに金属換算で濃度が10重量％となり、複合金属の金属種が表1の重量比となるように硝酸銀および硝酸パラジウム水溶液を加え、さらに硝酸銀および硝酸パラジウムの合計モル数と等モル数の硫酸第一鉄の水溶液を添加し、窒素雰囲気下で1時間攪拌して複合金属微粒子の分散液を得た。得られた分散液は遠心分離器により水洗して不純物を除去した後、水に分散させて表1に示す濃度の分散液を調製した。

【0099】②複合金属微粒子(P-5)の分散液は、以下の方法で調製した。前記調製した合金微粒子(P-4)の分散液に、ポリビニルアルコールがPd金属1重量部当たり0.01重量部となるように加え、これに複合金属微粒子(P-4)とPd金属の重量比が70：30となるように硝酸パラジウム水溶液を加え、ついで還流器付フラスコで 90°C 、窒素雰囲気下で5時間加熱した後、還流を止

め、加熱しながらメタノールを除去し、水を加えて表1に示す濃度の分散液を調製した。得られた複合金属微粒子(P-5)は、複合金属微粒子(P-4)の粒子表層にPdを主成分とする複合金属層が形成された複合金属微粒子であった。

【0100】③複合金属微粒子(P-8)の分散液は、以下の方法で調製した。前記調製した金属微粒子(P-7)の分散液に、ポリビニルアルコールがPd金属1重量部当たり0.01重量部となるように加え、これに金属微粒子(P-7)とPdの金属の重量比が70:30となるように硝酸パラジウム水溶液を加え、ついで還流器付フラスコで90℃、窒素雰囲気下で5時間加熱した後、還流を止め、加熱しながらメタノールを除去し、その後水を加えて表1に示す濃度の分散液を調製した。得られた複合金属微粒子(P-8)は、金属微粒子(P-7)の粒子表層にPdを主成分とする複合金属層が形成された複合金属微粒子であった。

【0101】④複合金属微粒子(P-9)の分散液は、以下の方法で調製した。前記調製した金属微粒子(P-7)に、ポリビニルアルコールがPd金属1重量部当たり0.01重量部となるように加え、これに金属微粒子(P-7)とPdの金属の重量比が70:30となるように硝酸パラジウム水溶液を加え、ついで硝酸パラジウムと等モル数となるように硫酸第1鉄水溶液を5分間かけて添加し、窒素雰囲気下で1時間攪拌して複合金属微粒子(P-9)の分散液を得た。その後水を加えて表1に示す濃度の分散液を調製した。得られた複合金属微粒子(P-9)は、金属微粒子(P-7)の粒子表層にPdを主成分とする複合金属層が形成された複合金属微粒子であった。

【0102】⑤Sbドーブ酸化錫微粒子(P-11)は、以下のようにして調製した。塩化錫57.7gと塩化アンチモン7.0gとをメタノール100gに溶解して溶液を調製した。調製した溶液を4時間かけて、90℃、攪拌下の純水1000gに添加して加水分解を行い、生成した沈殿を濾別・洗浄し、乾燥空气中、500℃で2時間焼成してアンチモンをドーブした導電性酸化錫の粉末を得た。この粉末30gを水酸化カリウム水溶液(KOHとして3.0g含有)70gに加えて、混合液を30℃に保持しながらサンドミルで、3時間粉碎してゾルを調製した。ついでこのゾルをイオン交換樹脂処理して、脱アルカリし、純水を加えて表1に示す濃度のSbドーブ酸化錫微粒子(P-11)分散液を調製した。

【0103】⑥Snドーブ酸化インジウム微粒子(P-12)については、次のようにして調製した。硝酸インジウム79.9gを水686gに溶解して得られた溶液と、錫酸カリウム12.7gを濃度10重量%の水酸化カリウム溶液に溶解して得られた溶液とを調製し、これらの溶液を、50℃に保持された1000gの純水に2時間かけて添加した。この間、系内のpHを11に保持した。得られたSnドーブ酸化インジウム水和物分散液からSnドー

ブ酸化インジウム水和物を濾別・洗浄した後、乾燥し、次いで空气中で350℃の温度で3時間焼成し、さらに空气中で600℃の温度で2時間焼成することによりSnドーブ酸化インジウム微粒子を得た。これを濃度が30重量%となるように純水に分散させ、さらに硝酸水溶液でpHを3.5に調製した後、この混合液を30℃に保持しながらサンドミルで、3時間粉碎してゾルを調製した。次に、このゾルをイオン交換樹脂で処理して硝酸イオンを除去し、純水を加えて表1に示す濃度のSnドーブ酸化インジウム微粒子(P-12)分散液を調製した。

【0104】⑦着色剤として導電性カーボン微粒子(P-13:東海カーボン(株)製)を濃度が20重量%となるようにエタノールに分散させた分散液(P-13)を用いた。

b)マトリックス形成成分液(M)の調製

正珪酸エチル(SiO₂:28重量%)50g、エタノール194.6g、濃硝酸1.4gおよび純水34gの混合溶液を室温で5時間攪拌してSiO₂濃度5重量%のマトリックス形成成分を含む液(M)を調製した。

c)透明導電性被膜形成用塗布液の調製

表1に示す(P-1)～(P-13)の分散液と、上記マトリックス形成成分を含む(A)液、水、t-ブタノール、ブチルセルソルブ、クエン酸およびN-メチル-2-ピロリドンから表2に示す透明導電性被膜形成用塗布液(C-1)～(C-13)を調製した。

d)透明被膜形成用塗布液(B)の調製

○透明被膜形成用塗布液(B-1)

上記マトリックス形成成分を含む(A)液に、エタノール/ブタノール/ジアセトンアルコール/イソプロパノール(2:1:1:5重量混合比)の混合溶媒を加え、SiO₂濃度1重量%の透明被膜形成用塗布液(B-1)を調製した。

【0105】①透明被膜形成用塗布液(B-2)

正珪酸エチル(SiO₂:28重量%)17.9g、エタノール65.5g、濃塩酸4.7gおよび純水11.9gを混合し、50℃で24時間攪拌し、熟成して混合溶液(1)を調製した。

【0106】エタノール75.9g、濃塩酸4.1gおよび純水10.1gを混合し、さらに正珪酸メチル(SiO₂:51重量%)9.8gを加えた後、50℃で24時間攪拌し、熟成して混合溶液(2)を調製した。

【0107】上記混合溶液(1)100重量部と混合溶液(2)50重量部を混合し(SiO₂濃度5重量%)、イソプロパノール/プロピレングリコールモノメチルエーテル/ジアセトンアルコール(6:3:1重量比)の混合溶媒を加え、SiO₂濃度1重量%の透明被膜形成用塗布液(B-2)を調製した。

【0108】なお、本発明で使用される導電性被膜形成用塗布液および透明被膜形成用塗布液は両性イオン交換樹脂(三菱化学(株)製ダイヤイオンSMNUPB)で脱イオン処理することにより、それぞれの塗布液中のイオン濃

度の調整を行った。

【0109】また、塗布液中のアルカリ金属イオン濃度およびアルカリ土類金属イオン濃度は原子吸光法で測定し、その他の金属イオン濃度は発光分光分析法で測定*

*し、アンモニウムイオンおよびアニオンのイオン濃度はイオンクロマトグラフィー法で測定した。

【0110】

【表1】

表1

分散液	微粒子		安定剤(微粒子1重量部に對し)		平均粒径 (nm)	固形分濃度 (%)	溶媒
	種類	重量比	種類	量(重量部)			
P-1	Au-Pd	50:50	ポリビニルアルコール	0.01	10	2.0	水
P-2	Ag-Pd	70:30	ポリビニルピロリドン	0.01	5	1.0	水
P-3	Ag-Pd	70:30	クエン酸3ナトリウム	0.01	8	2.0	水
P-4	Ag-Cu	90:10	ポリビニルアルコール	0.01	20	2.0	水
P-5	Ag-Cu-Pd	63:7:30	ポリビニルアルコール	0.01	22	2.0	水
P-6	Pt-Rh	95:5	ポリビニルアルコール	0.01	10	1.0	水
P-7	Ag		ポリビニルアルコール	0.01	30	3.0	水
P-8	Ag-Pd	70:30	ポリビニルアルコール	0.01	34	3.0	水
P-9	Ag-Pd	70:30	ポリビニルアルコール	0.01	34	3.0	水
P-10	Au		ポリビニルアルコール	0.01	20	1.0	水
P-11	Sb-SnO ₂				10	20	水
P-12	Sn-In ₂ O ₃				70	20	水
P-13	導電性カーボン				100	20	エタノール
マトリックス	SiO ₂					5.0	水

【0111】

【表2】

表 2

塗布液	微粒子分散液		分散媒		有機系安定剤		固形分濃度 wt%	イオン濃度 mmol/100g
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部		
C-1	P-1	100	水 アクリロニトリル	220 80			0.5	0.1
C-2	P-2	100	水 ヒタノール	100 50			0.4	0.2
C-3	P-3	50	水 ヒタノール	100 50			0.5	0.1
C-5	P-5	100	水 アクリロニトリル	200 100	クエン酸	0.4	0.5	0.3
C-6	P-5 P-13 マトリックス	100 1.3 5	水 アクリロニトリル	294 100	クエン酸	0.4	0.5	0.3
C-7	P-5 P-11 P-12 P-13 マトリックス	100 1.5 3 1 4	水 アクリロニトリル	450 100	クエン酸	0.4	0.5	0.3
C-8	P-6	10	水 アクリロニトリル	10 5			0.4	0.3
C-9	P-6 P-12	100 2.5	水 アクリロニトリル	17.5 30			1.0	1.1
C-10	P-1 マトリックス	100 4	水 アクリロニトリル	348 88			0.4	1.5
C-11	P-7	233	水 アクリロニトリル	587 160	N-メチル-2-ピロリドン	20	0.7	0.1
C-12	P-8	233	水 アクリロニトリル	587 160	N-メチル-2-ピロリドン	20	0.7	0.2
C-13	P-9	233	水 アクリロニトリル	587 160	N-メチル-2-ピロリドン	20	0.7	0.5
C-14	P-10 P-12 P-13	300 31.5 3.5	水 アクリロニトリル	485 160	N-メチル-2-ピロリドン	20	1.0	0.1
C-15	P-11 P-12 P-13	18 36 6	水 ヒタノール	246 694			1.2	0.2

【0112】

【実施例1～9、比較例1,2】

透明導電性被膜付パネルガラスの製造

ブラウン管用パネルガラス(14")の表面を40℃で保持しながら、スピナー法で100rpm、90秒の条件で上記透明導電性被膜形成用塗布液(C-1)～(C-10)および(C-14)、(C-15)をそれぞれ塗布し乾燥した。

【0113】次いで、このようにして形成された透明導電性微粒子層上に、同じように、スピナー法で100rpm、90秒の条件で透明被膜形成用塗布液(B-1)を塗布・乾燥し、表3に示す条件で焼成して透明導電性被膜付基材を得た。

【0114】これらの透明導電性被膜付基材の表面抵抗を表面抵抗計(三菱油化(株)製:LORESTA)で測定し、ヘーズをヘーズコンピューター(日本電色(株)製:3000A)で測定した。反射率は反射率計(大塚電子(株)製:MCPD-2000)を用いて測定し、波長400～700nmの範囲で反射率が最も低い波長での反射率としこれを表示した。微粒子の粒子径は、マイクロトラック粒度分析計((株)日機装製)を使用した。

【0115】また信頼性評価として、下記の方法によ

30 て、耐塩水性および耐酸化性の試験を実施した。

〔耐塩水性〕濃度5重量%の食塩水溶液に、前記実施例および比較例で得た透明導電性被膜付基材片を、一部が食塩水溶液中に浸漬するように浸漬させ、24時間および48時間放置した後これを取り出し、未浸漬部位との色調の変化を観察した。

【0116】〔耐酸化性〕濃度2重量%の過酸化水素水溶液に、上記実施例および比較例で得た透明導電性被膜付基材片を、一部が過酸化水素水溶液中に浸漬するように浸漬させ、24時間放置した後これを取り出し、未浸漬部位との色調の変化を観察した。

【0117】

評価基準 ○:変化が観察されず
△:わずかに変化あり
×:明確に変化あり

【0118】

【実施例10,11、比較例3】

透明導電性被膜付パネルガラスの製造

ブラウン管用パネルガラス(14")の表面を45℃で保持しながら、スピナー法で150rpm、90秒の条件で上記透明導電性被膜形成用塗布液(C-11)～(C-13)をそれ

ぞれ塗布し乾燥した以外は、前記実施例1～9および比較例1, 2と同様にして、透明導電性被膜付基材を製造し、評価した。*

*【0119】結果を表3に示す。
【0120】
【表3】

表3

	微粒子層 形成用 塗布液	透明被膜 形成用 塗布液	被膜形成 条件	透明導電性被膜付基材					
				表面 抵抗 (Ω/\square)	反射率 (%)	ヘーズ (%)	信頼性		
							耐水性 24時間	耐水性 48時間	耐酸化性
実施例1	C-1	B-1	160℃×30分	1×10^3	0.2	0.4	○	○	○
実施例2	C-2	B-1	160℃×30分	2×10^3	0.1	0.9	○	△	△
実施例3	C-3	B-1	160℃×30分	5×10^3	0.1	0.3	○	△	△
実施例4	C-5	B-1	160℃×30分	1×10^3	0.2	0.6	○	○	○
実施例5	C-6	B-1	160℃×30分	7×10^3	0.4	0.5	○	○	○
実施例6	C-7	B-1	160℃×30分	6×10^3	0.5	0.4	○	△	△
実施例7	C-8	B-1	180℃×30分	3×10^3	0.1	0.3	○	○	○
実施例8	C-9	B-1	160℃×30分	5×10^3	0.8	0.9	○	○	○
実施例9	C-10	B-1	160℃×30分	3×10^3	0.5	0.5	○	○	○
比較例1	C-14	B-1	160℃×30分	9×10^4	0.4	1.9	○	○	○
比較例2	C-15	B-1	200℃×30分	2×10^5	0.6	0.8	○	○	○
実施例10	C-12	B-2	180℃×45分	5×10^2	0.2	0.3	○	○	○
実施例11	C-13	B-2	180℃×45分	4×10^2	0.2	0.3	○	○	○
比較例3	C-11	B-2	180℃×45分	5×10^2	0.8	0.5	×	×	×

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁸

H05K 9/00

識別記号

F I

H05K 9/00

V

(72) 発明者 小 松 通 郎

福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触媒化成工業株式会社若松工場内